

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-178668

(43)Date of publication of application : 11.07.1990

(51)Int.Cl.

G03G 5/06

(21)Application number : 63-330997

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 29.12.1988

(72)Inventor : SENOO AKIHIRO

YASHIRO RYOJI

KANAMARU TETSUO

KIKUCHI NORIHIRO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve sensitivity, electrophotographic characteristics, and variance between potentials in the light and in the dark and to enhance durability by incorporating a specified triarylamine compound in a photosensitive layer formed on a conductive substrate in an electrophotographic sensitive body.

CONSTITUTION: The electrophotographic sensitive body is formed by laminating on the conductive substrate the photosensitive layer containing one of the triarylamine compounds represented by formula I in which each of Ar1 and Ar2 is a phenyl group and at least one of both is substituted, preferably, by an electron donative group, such as alkyl, embodied by methyl, which is higher than H in an electron donative property, and each of R1 and R2 is H, alkyl, or alkoxy. It is preferred to control the oxidation-reduction potential of the compound in the range of 0.6 - 0.88V, thus permitting the obtained electrophotographic sensitive body to be high in sensitivity and small in variance between potentials in the light and in the dark at the time of successive image formation by repeating cycles of electric charging and exposure, and superior in durability.



(ただし、式中、Ar1 および Ar2 はベンゼン環をなし、且つ少なくとも一方は電子供与性の置換基を有する。R1 および R2 は水素原子、アルキル基またはアルコキシ基を示す。)

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

⑫ 公開特許公報(A)

平2-178668

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)7月11日

G 03 G 5/06

3 1 2

6906-2H

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全16頁)

⑮ 発明の名称 電子写真感光体

⑯ 特 願 昭63-330997

⑰ 出 願 昭63(1988)12月29日

⑱ 発 明 者 妹 尾 章 弘 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 ⑱ 発 明 者 八 代 良 二 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 ⑱ 発 明 者 金 丸 哲 郎 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 ⑱ 発 明 者 菊 地 憲 裕 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 ⑲ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 丸 島 儀一

明 細 書

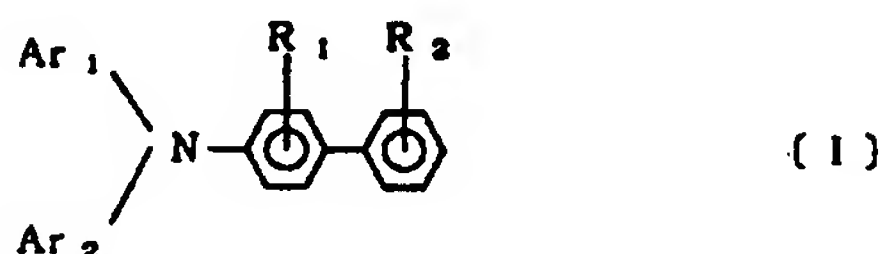
1. 発明の名称

電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

(1) 導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、感光層が下記一般式〔I〕で示されるトリアリールアミン化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

一般式

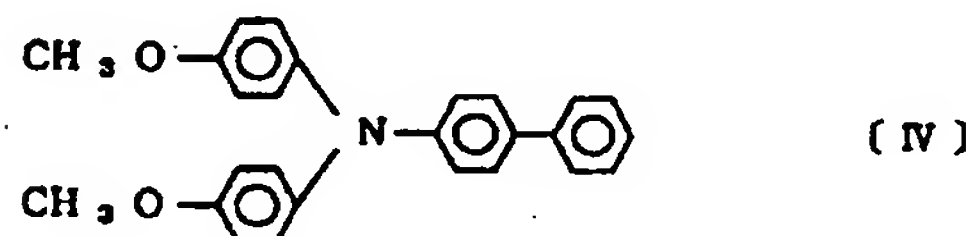
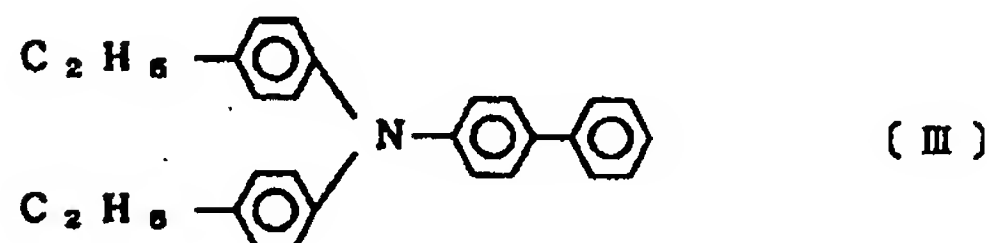
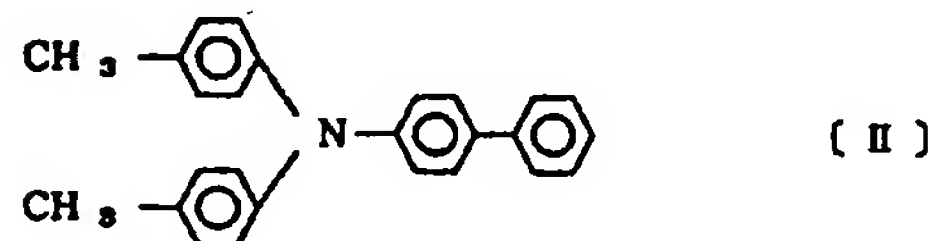


(ただし、式中、Ar₁およびAr₂はベンゼン環を示し、且つ少なくとも一方は電子供与性の置換基を有する。R₁およびR₂は水素原子、アルキル基またはアルコキシ基を示す。)

(2) 前記一般式〔I〕で示されるトリアリールアミン化合物の酸化電位が0.90V以下である特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。

(3) 前記一般式〔I〕で示されるアリールアミン化合物の酸化電位が0.60V以上0.88V以下の範囲にある特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。

(4) 前記一般式〔I〕で示されるアリールアミン化合物が下記構造式〔II〕、〔III〕および〔IV〕よりなる群から選ばれた化合物である特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。



3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は電子写真感光体に関し、詳しくは改善された電子写真特性を与える低分子の有機光導電体を有する電子写真感光体に関するものである。

〔従来技術〕

従来、電子写真用感光^体層にはセレン、酸化亜鉛及び硫化カドミウム等の無機光導電性材料が広く使用されているが、近年有機光導電性材料を電子写真感光体として用いる研究が活発に行われて来ている。ここで電子写真感光体に要求される基本的な特性としては、1) 暗所においてコロナ放電等により適当な電位に帯電されること、2) 暗所における帯電保持率がよいこと、3) 光の照射により速やかに電荷を放電すること、4) 光の照射後の残留電位が少ないこと等が挙げられる。

従来の、セレン、酸化亜鉛及び硫化カドミウム等の無機光導電性材料を用いた電子写真感光体は基本的な特性はある程度備えているけれども成膜性が困難である、可撓性が悪い、製造コストが高い、

に記載の9-スチリルアントラセン化合物などの低分子の有機光導電体が提案されている。この様な低分子の有機光導電体は、使用するバインダーを適当に選択することによって、有機光導電性ポリマーの分野で問題となっていた成膜性の欠点を解消できる様になったが、感度の点で十分なものとは言えない。

このようなことから、近年感光層を電荷発生層と電荷輸送層に機能分離させた積層構造体が提案された。この積層構造を感光層とした電子写真感光体は、可視光に対する感度、電荷保持力、表面強度などの点で改善できるようになった。

電荷輸送材料としてはこれ迄多くの有機化合物が提案されている。例えば特開昭52-72231号公報のピラゾリン化合物、米国特許842431号公報及び特開昭55-52063号公報のヒドラゾン化合物、特開昭57-195254号公報及び特開昭54-58445号公報のトリフェニルアミン化合物、特開昭54-151955号公報及び特開昭58-198043号公報のスチルベン化合物などが開示されている。

など製造上の問題を抱えている。更に無機光導電性材料は一般的に毒性が強く、これらの面からも無機物質から有機物質の感光体への使用が望まれている。一般的に有機系化合物は無機系化合物に比べ軽量で成膜性及び可撓性に優れ、製造コストも低く、更には毒性も弱い等の利点を有しており、近年有機化合物を用いた電子写真用感光^体が提案され実用化されている。

今まで提案されて~~いた~~有機系の電子写真感光体の代表的なものとしてはポリ-N-ビニルカルバゾールをはじめとする各種の有機光導電性ポリマーが提案されて来たが、これらのポリマーは無機系光導電性材料に比べ軽量性、成膜性などの点では優れているが、感度、耐久性、環境変化による安定性及び機械的強度等の点で無機系光導電材料に比べ劣っているため実用化が困難であった。また、米国特許第4150987号公報などに開示のヒドラゾン化合物、米国特許第3837851号公報などに記載のトリアリールピラゾリン化合物、特開昭51-94828号公報、特開昭51-94829号公報など

しかし従来の低分子の有機化合物を電荷輸送材料に用いた電子写真感光体では感度、特性が必ずしも十分でなく、また繰り返し帯電及び露光を行った際には明部電位と暗部電位の変動が大きくいまだ改善すべき点がある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明の目的は先に述べた従来の感光体のもつ種々の欠点を解消した電子写真感光体を提供することにある。

本発明の他の目的は製造が容易で、且つ比較的安価で耐久性にも優れた新規な有機光導電体を提供することにある。

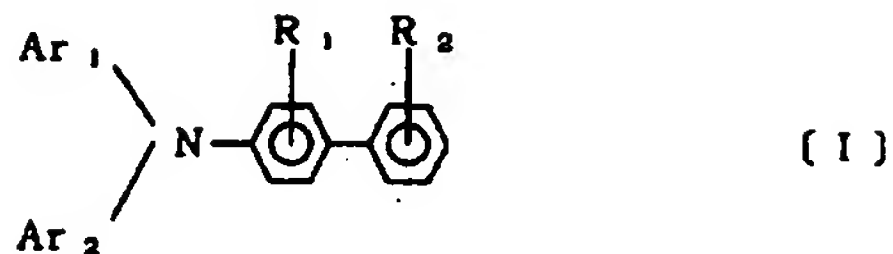
〔問題を解決するための手段〕

そこで本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、下記一般式〔I〕で示されるトリアリールアミン化合物が、前述の問題点を解決し、優れた効果を示すことを見出した。

すなわち、本発明は導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、下記一般式〔I〕で示されるトリアリールアミン化合物を含有する

ことを特徴とする電子写真感光体である。

一般式



式中、 Ar_1 および Ar_2 はベンゼン環を示し、且つ少なくとも一方は電子供与性の置換基を有する。

電子供与性の置換基としては、水素より電子供与性の高い置換基を表わし、具体的には、メチル、エチル、プロピル等のアルキル基、メトキシ、エトキシ等のアルコキシ基、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ等の置換アミノ基などがあげられる。

R_1 および R_2 は水素原子、メチル、エチル、プロピル等のアルキル基またはメトキシ、エトキシ等のアルコキシ基を示す。

過去においてトリアリールアミン化合物を電荷輸送物質を用いることは知られていたが、従来のトリアリールアミン化合物は一般的に感度が低い。

いった欠点がある。

このため上記一般式 (I) のトリアリールアミン化合物において、 Ar_1 および Ar_2 のベンゼン環のうち少なくとも一方のベンゼン環が電子供与性の置換基を有し、しかも、酸化電位が $0.6 [V] \sim 0.88 [V]$ の範囲にある化合物を用いた電子写真感光体が電子写真特性上特に好ましい。

(以下余白)

それは電荷発生層から電荷輸送層へのキャリアー注入性が十分でないと考えられる。

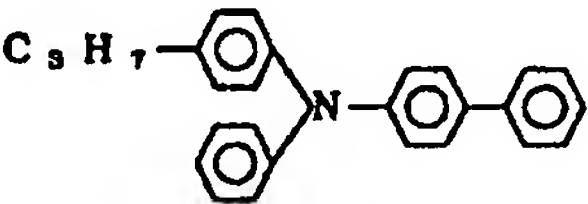
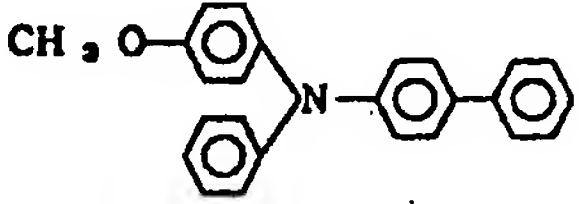
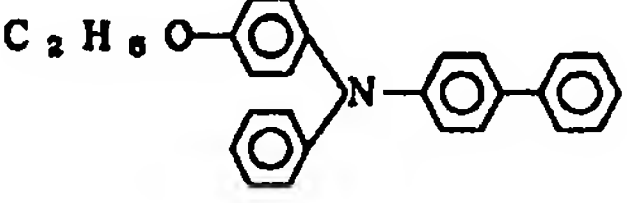
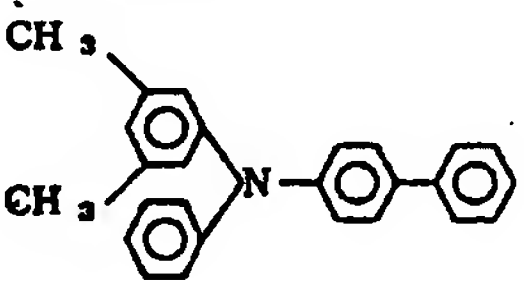
本発明では、上記一般式 (I) 中、 Ar_1 および Ar_2 のベンゼン環のうち少なくとも一方に電子供与性の置換基を導入することにより、高感度、耐久性に優れ、しかも合成容易で安価に製造でき、今までの問題点を解決することができた。特に、上記一般式 (I) 中、 Ar_1 および/または Ar_2 のベンゼン環に電子供与性の置換基を導入し、しかも酸化電位 $0.9 [V]$ 以下になる化合物については極めて良好な電子写真特性を示す。この中でも特に酸化電位 $0.60 [V]$ 以上 $0.88 [V]$ 以下の化合物については極めて高感度の電子写真感光体を実現することが可能となる。

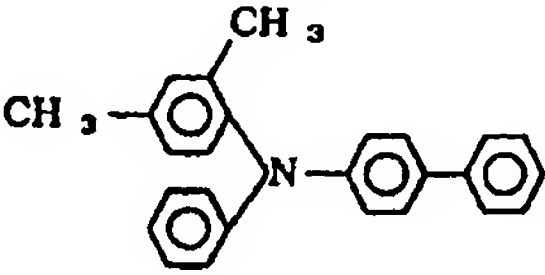
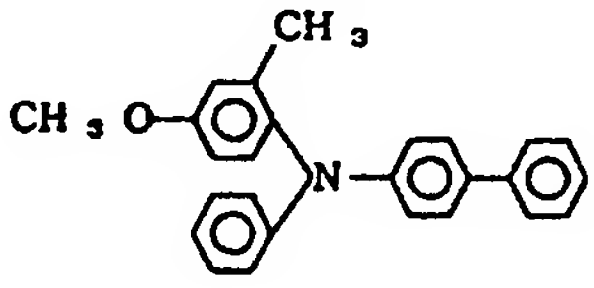
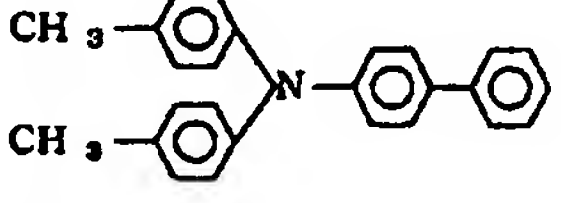
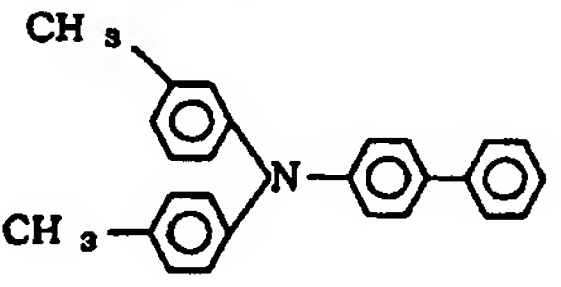
これらの理由について、酸化電位が $0.9 [V]$ を超える化合物では電荷発生層からのキャリアー注入性が十分でなくなるためと考えられ、また酸化電位 $0.60 [V]$ 未満の化合物については、理由は現在のところ明らかではないが、暗減衰及び残留電位が大きくなり、電子写真特性が悪くなると

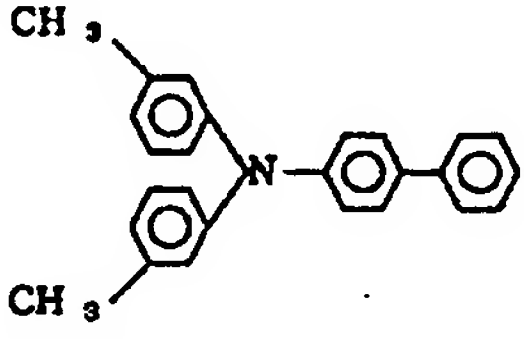
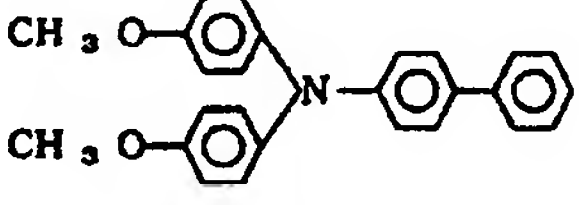
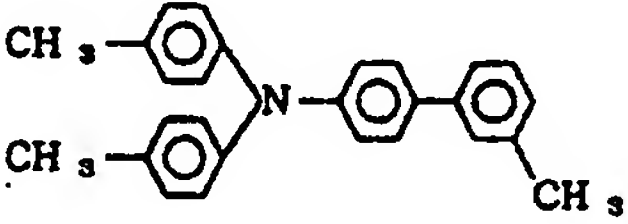
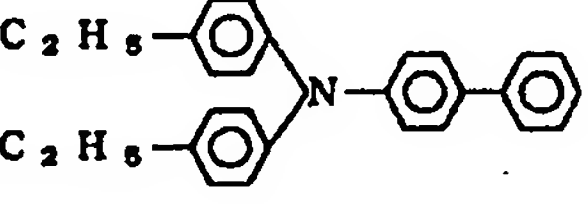
以下に一般式 (I) で示される化合物についてその代表例を挙げるが、化合物例はこれらに限定されるものではない。

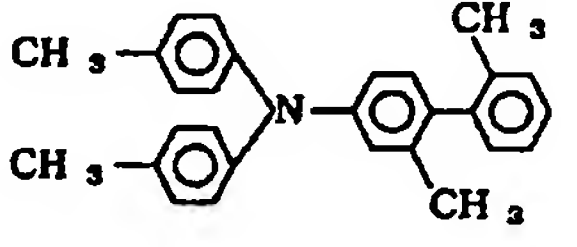
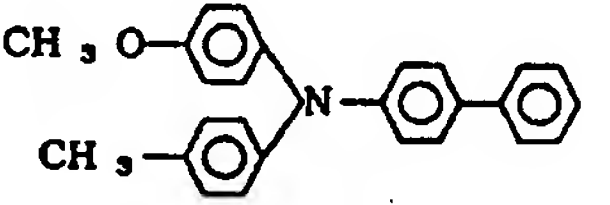
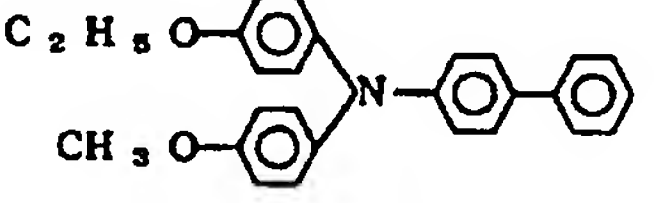
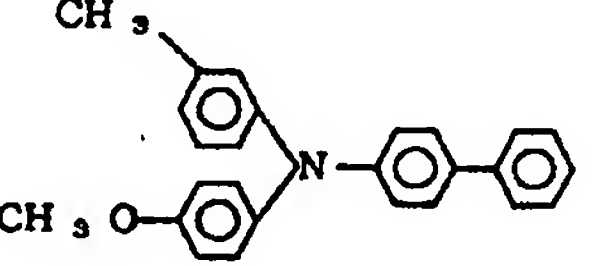
< 化合物例 >

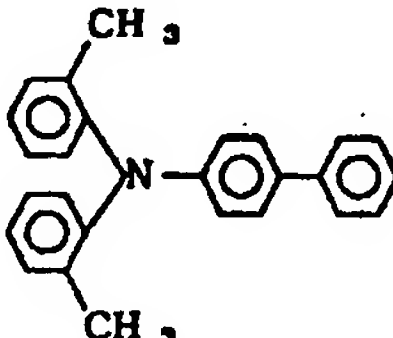
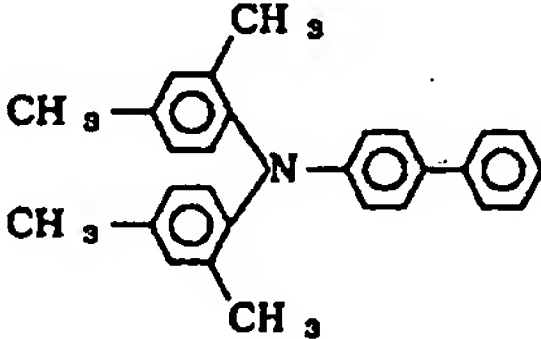
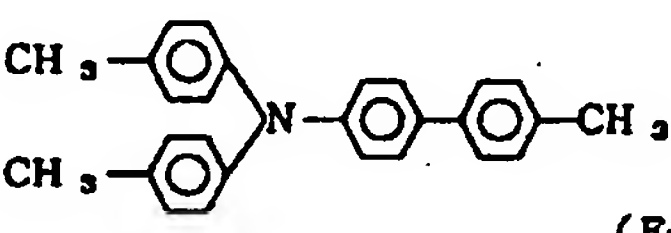
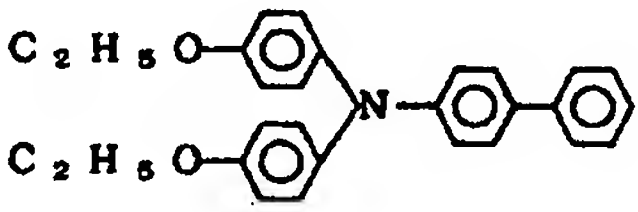
化合物No	化 合 物
1	
2	
3	

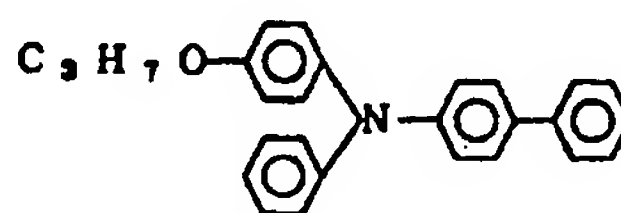
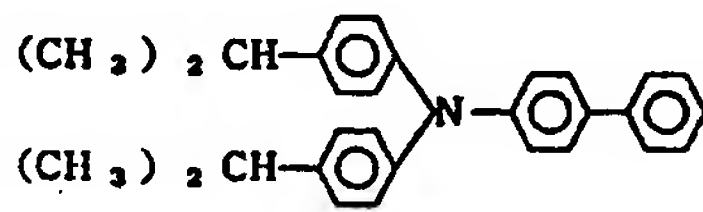
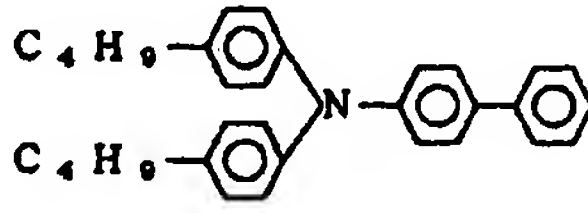
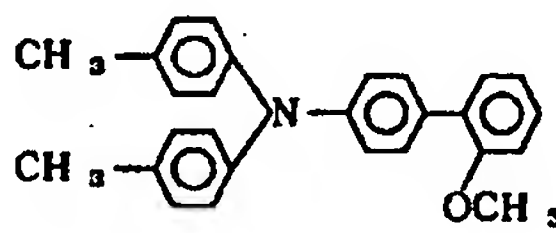
化合物No	化 合 物
4	 $(E_{ox} = 0.86)$
5	 $(E_{ox} = 0.81)$
6	 $(E_{ox} = 0.86)$
7	 $(E_{ox} = 0.87)$

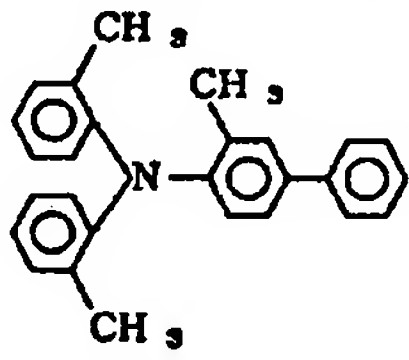
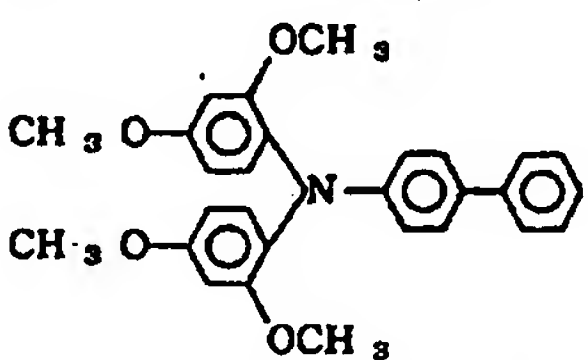
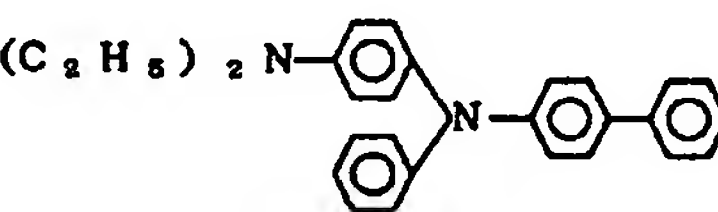
化合物No	化 合 物
8	 $(E_{ox} = 0.85)$
9	 $(E_{ox} = 0.78)$
10	 $(E_{ox} = 0.86)$
11	 $(E_{ox} = 0.86)$

化合物No	化 合 物
12	 $(E_{ox} = 0.88)$
13	 $(E_{ox} = 0.69)$
14	 $(E_{ox} = 0.85)$
15	 $(E_{ox} = 0.84)$

化合物No	化 合 物
16	 $(E_{ox} = 0.83)$
17	 $(E_{ox} = 0.77)$
18	 $(E_{ox} = 0.68)$
19	 $(E_{ox} = 0.79)$

化合物No	化 合 物
20	 (Eox = 0.98)
21	 (Eox = 0.82)
22	 (Eox = 0.83)
23	 (Eox = 0.68)

化合物No	化 合 物
24	 (Eox = 0.80)
25	 (Eox = 0.87)
26	 (Eox = 0.85)
27	 (Eox = 0.82)

化合物No	化 合 物
28	 (Eox = 0.99)
29	 (Eox = 0.61)
30	 (Eox = 0.41)

E_{ox} は酸化電位を示し、単位は [V] を表わす。
また、酸化電位の測定方法については次頁に記載する。

酸化電位の測定方法

飽和カロメル電極を参照電極 1N(n-Bu)₄N⁺ClO₄⁻ アセトニトリル溶液を用い、ポテンシヤルスイーパーによって作用電極の電位をスイープし、得られた電流-電位曲線のピーク位置をそのまま酸化電位の値として求めた。

詳しくは、サンプルを 0.1N(n-Bu)₄N⁺ClO₄⁻ アセトニトリル溶液の電解液に 5~10mmol% 程度の濃度になるように溶解する。そしてこのサンプル溶液に電圧を加え、低電位から直線的に電圧を変化させたときの電流変化を測定し、電流-電位曲線を得る。この電流-電位曲線における電流値のピークに達した電位値を本発明における酸化電位とした。

次に前記化合物の合成例を示す。

(化合物例 No. 10 の合成法)

温度計とコンデンサーをつけた 200ml 三ツ口フラスコにジトリルアミン 5.0g (0.025mol)、ヨードビフェニル 14.2g (0.051mol)、無水炭酸カリウム 13.8g (0.100mol)、銅粉 3.0g (0.047mol)、

オルトジクロロベンゼン 50 ml を入れ環流温度にて 20 時間加熱攪拌を続けた。放冷後濾過により固形物を取り除き、濾液を減圧下濃縮して、エタノールを加えることにより、粗製ジトリルピフェニルアミンの黄かっ色結晶を得た。この粗製品をシリカゲルカラムにかけトルエン-ヘキサン系の溶媒で展開して、精製ジトリルピフェニルアミンの白色結晶を収量 6.8 g、収率 77.9%、mp. 126.5℃ ~ 127.7℃ で得た。なお、この化合物を KBr 錠剤法で測定した赤外吸収スペクトル図を第 1 図に示す。

元素分析 $C_{28}H_{22}N$

	C	H	N
理論値	89.36%	6.63%	4.01%
実測値	89.40%	6.61%	3.99%

また、同様にして合成した化合物 No. 13 の赤外吸収スペクトル図を第 2 図に示す。

以上のように本発明の化合物は一段階で容易にしかも高収率で合成できるため、安価な電子写真材料を供給することができる。

なお、合成例以外の化合物についても、同様な

リビニルアントラセンやポリビニルピレンなどの有機光導電性ポリマーも使用できる。

この結着剤と本発明の電荷輸送物質との配合割合は、結着剤 100 重量部当り電荷輸送物質を 10 ~ 500 重量とすることが好ましい。

電荷輸送層は、下述の電荷発生層と電氣的に接続されており、電界の存在下で電荷発生層から注入された電荷キャリアを受けるとともに、これらの電荷キャリアを表面まで輸送できる機能を有している。この際、この電荷輸送層は、電荷発生層の上に積層されていてもよく、またその下に積層されていてもよい。しかし、電荷輸送層は、電荷発生層の上に積層されていることが望ましい。この電荷輸送層は、電荷キャリアを輸送できる限界があるので、必要以上に膜厚を厚くすることができない。一般的には、5 μm ~ 40 μm であるが、好ましい範囲は 10 μm ~ 30 μm である。

この様な電荷輸送層を形成する際に用いる有機溶剤は、使用する結着剤の種類によって異なり、又は電荷発生層や下述の下引層を溶解しないもの

手法で合成することができる。

本発明の好ましい具体例では、感光層を電荷発生層と電荷輸送層に機能分離した電子写真感光体の電荷輸送層に含有される電荷輸送物質として前記一般式で示されるトリアリールアミン化合物を用いることができる。

電荷輸送層は、前記の一般式で示される化合物と結着剤とを適当な溶剤に溶解せしめた溶液を塗布し、乾燥せしめることにより形成させることが好ましい。ここに用いる結着剤としては、例えばポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、アクリロニトリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタンあるいは共重合体樹脂例えばスチレン-ブタジエンコポリマー、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、スチレン-マレイン酸コポリマーなどを挙げることができる。また、このような絶縁性ポリマーの他に、ポリビニルカルバゾール、ポ

から選択することが好ましい。具体的な有機溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロルエチレン、四塩化炭素、トリクロルエチレンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素類あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼンなどの芳香族類などを用いることができる。

塗工は、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、マイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法などのコーティング法を用いて行なうことができる。乾燥は、室温における指触乾燥後、加熱乾燥する方法が好ましい。加熱乾燥

は、一般的には30℃～200℃の温度で5分～2時間の範囲の時間で、静止または送風下で行なうことが好ましい。

本発明の電荷輸送層には、種々の添加剤を含有させて用いることもできる。例えば、ジフェニル、m-ターフェニル、ジブチルフタレートなどの可塑剤、シリコンオイル、グラフト型シリコンポリマー、各種フルオロカーボン類などの表面潤滑剤、ジシアノビニル化合物、カルバゾール誘導体などの電位安定剤、β-カロチン、Ni錯体、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタンなどの酸化防止剤などを挙げることができる。

本発明で用いる電荷発生層は、セレン、セレンーテルル、アモルファスシリコン等の無機の電荷発生物質、ピリリウム系染料、チアピリリウム系染料、アズレニウム系染料、チアシアニン系染料、キノシアニン系染料、アズレニウム系染料等のカチオン染料、スクバリリウム塩系染料、フタロシアニン系染料、アントアントロン系染料、ジペンズピレンキノン系染料、ピラントロン系染料等の多環キノ

ン染料、インジゴ系染料、キナクリドン系染料、アゾ染料等の有機電荷発生物質から選ばれた材料を単独ないしは組合わせて用い、蒸発層あるいは塗布層として用いることができる。

本発明に使用される上記電荷発生物質のうち、アゾ染料は多岐にわたっているが、特に効果の高いアゾ染料の代表的構造例を以下に示す。

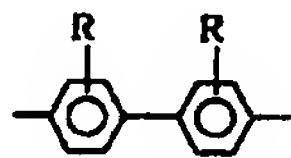
アゾ染料の一般式として、下記のように中心骨格をA、



カプラー部分をCpとして表わせば(ここでn=2, or 3)、まずAの具体例としては次のようなものが挙げられる。

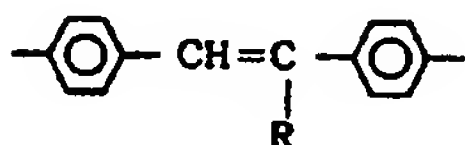
(以下余白)

A-1



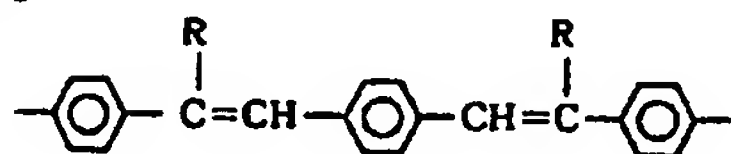
(R: H, Cl, OCH₃)

A-2



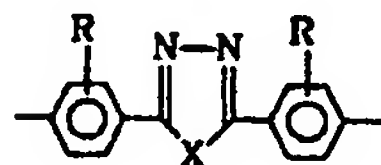
(R: H, CN)

A-3



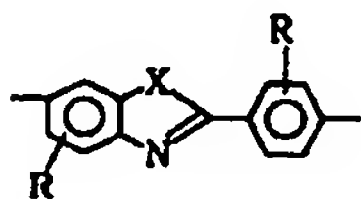
(R: H, CN)

A-4



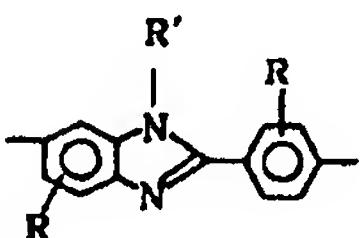
(X: O, S R: H, CH₃, Cl)

A-5



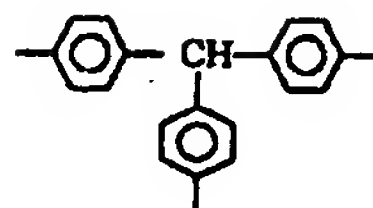
(X: O, S
R: H, CH₃, Cl)

A-6



(R: H, CH₃, Cl,
R': H, CH₃,)

A-7

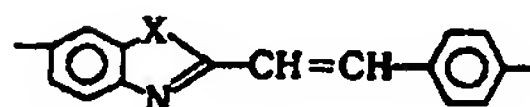


A-8



(X: O, S)

A-9



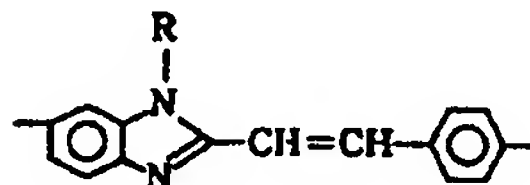
(X: O, S)

A-10



(X: O, S)

A-11



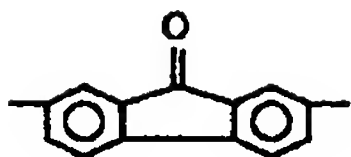
(R: H, CH₃)

A-12



(X: CH₂, O, S, SO₂)

A-13



A-14



(X: O, S)

A-15

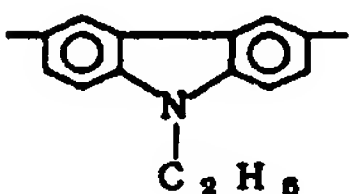


A-16

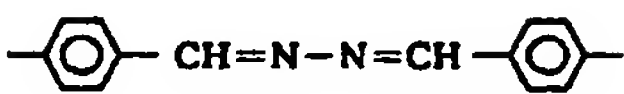


(X: O, S)

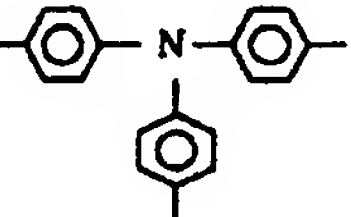
A-17



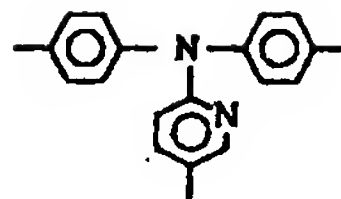
A-18



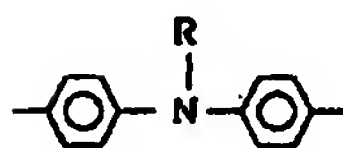
A-19



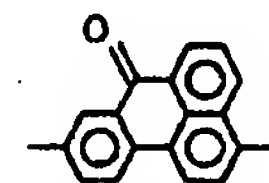
A-20



A-21

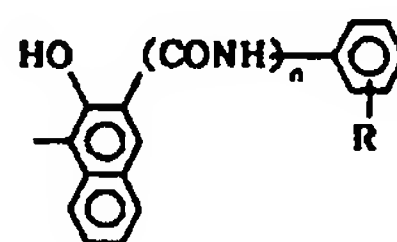
(R: H, CH₃)

A-22



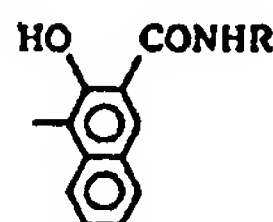
また、Cp の具体例としては

Cp-1

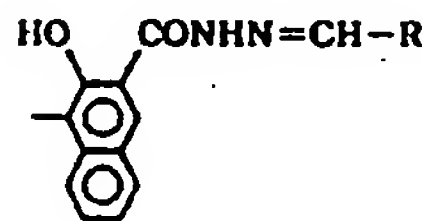



(R: H, ハロゲン原子, アルコキシ,
アルキル, ニトロ等
n: 1, 2)

Cp-2

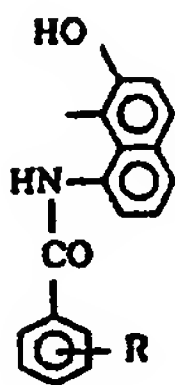
(R: CH₃, C₂H₅, C₃H₇)

Cp-3



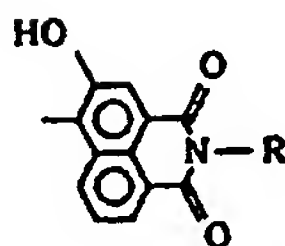
(R: アルキル, 
(R': H, ハロゲン原子, アルコキシ,
アルキル, ニトロ等)

Cp-4

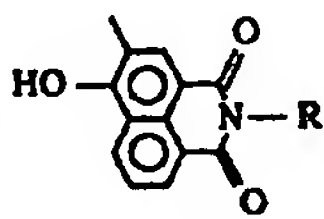


(R: H, ハロゲン原子, アルコキシ,
アルキル, ニトロ等)

Cp-5

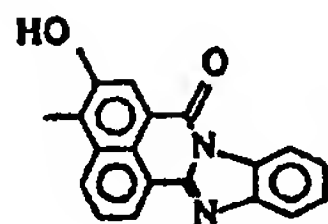


または

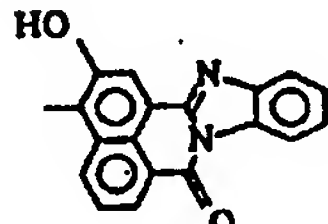


(R: アルキル, アリール等)

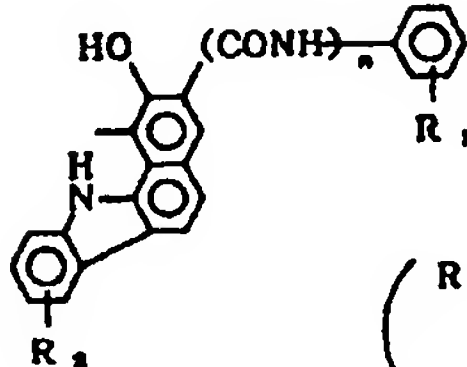
Cp-6



または



Cp-7



(R₁, R₂: H, ハロゲン原子, アルコ
キシ, アルキル, ニトロ等
n: 1, 2)

等が挙げられる。これら中心骨格 A 及びカプラー Cp は適宜組合せにより電荷発生物質となる顔料を形成する。

電荷発生物質は、前述の電荷発生物質を適当な結着剤に分散させ、これを支持体の上に塗工することによって形成でき、また、真空蒸着装置により蒸着膜を形成することによって得ることができる。上記結着剤としては広範な絶縁性樹脂から選択でき、また、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセンやポリビニルピレンなどの有機光導電性ポリマーから選択できる。好ましくは、ポリビニルブチラール、ポリアリレート(ビスフェノール A とフタル酸の縮重合体など)、ポリカーボネート、ポリエステル、フェノキシ樹脂、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリアミド、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどの絶縁性樹脂を挙げることができる。

電荷発生物質中に含有する樹脂は、80 重量% 以下、

好ましくは40重量%以下が適している。塗工の際に用いる有機溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロルエチレン、四塩化炭素、トリクロルエチレンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素類あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼンなどの芳香族類などを用いることができる。

電荷発生層は、十分な吸光度を得るために、できる限り多くの前記有機光導電体を含有し、且つ発生した電荷キャリアの寿命内にキャリアを電荷輸送層へ注入するために、薄膜層、例えば5 μ m以下、好ましくは0.01 μ m~1 μ mの膜厚をもつ

チックなどを用いることができる。

導電性支持体と感光層の中間に、バリアー機能と接着機能をもつ下引層を設けることもできる。下引層は、カゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ポリアミド(ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、共重合ナイロン、アルコキシメチル化ナイロンなど)、ポリウレタン、ゼラチン、酸化アルミニウムなどによって形成できる。

下引層の膜厚は、0.1 μ m~5 μ m、好ましくは0.5 μ m~3 μ mが適当である。

本発明の別の具体例では、前述のジスアゾ顔料あるいは、米国特許第3554745号、同第3567438号、同第3586500号公報などに関示のピリリウム染料、チアピリリウム染料、セレナピリリウム染料、ベンゾピリリウム染料、ベンゾチアピリリウム染料、ナフトピリリウム染料、ナフトチアピリリウム染料などの光導電性を有する顔料や染料を増感剤としても用いることができる。

また、別の具体例では、米国特許第3684802号

薄膜層とすることが好ましい。このことは、入射光量の大部分が電荷発生層で吸収されて、多くの電荷キャリアを生成すること、さらに発生した電荷キャリアを再結合や捕獲(トラップ)により失活することなく電荷輸送層に注入する必要があることに帰因している。

このような電荷発生層と電荷輸送層の積層構造からなる感光層は、導電性支持体の上に設けられる。導電性支持体としては、支持体自体が導電性をもつもの、例えばアルミニウム、アルミニウム合金、銅、亜鉛、ステンレスなどを用いることができ、その他にアルミニウム、アルミニウム合金、酸化インジウム、酸化錫、酸化インジウム-酸化錫合金などを真空蒸着法によって被膜形成された層を有するプラスチック、導電性粒子(例えば、アルミニウム粉末、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛、カーボンブラック、銀粒子など)を適当なバインダーとともにプラスチック又は前記金属支持体の上に被覆した支持体、導電性粒子をプラスチックや紙に含浸した支持体や導電性ポリマーを有するプラス

公報などに関示のピリリウム染料とアルキリデンジアリーレン部分を有する電気絶縁重合体との共晶錯体を増感剤として用いることもできる。この共晶錯体は、例えば4-[4-ビス-(2-クロロエチル)アミノフェニル]-2,6-ジフェニルチアピリリウムパークロレートとポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニレンカーボネート)をハロゲン化炭化水素系溶剤(例えばジクロルメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,1-ジクロルエタン、1,2-ジクロルエタン、1,1,2-トリクロルエタン、クロルベンゼン、プロモベンゼン、1,2-ジクロルベンゼン)に溶解した後、これに非極性溶剤(例えば、ヘキサン、オクタン、デカン、2,2,4-トリメチルベンゼン、リグロインを加えることによって粒子状共晶錯体として得られる。この具体例における電子写真感光体には、スチレン-ブタジエンコポリマー、シリコン樹脂、ビニル樹脂、塩化ビニリデン-アクリロニトリルコポリマー、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、ビニルアセテート-塩化ビニルコポリマー、ポリビニル

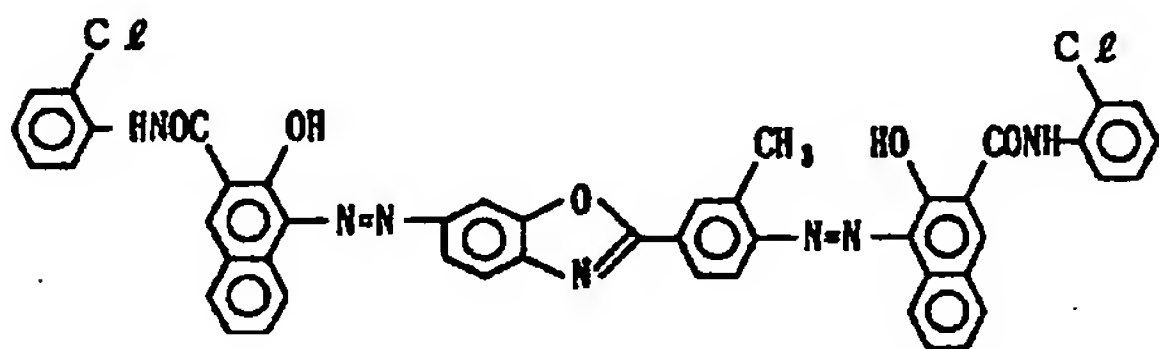
ブチラール、ポリメチルメタクリレート、ポリ-N-ブチルメタクリレート、ポリエステル類、セルロースエステル類などを結着剤として含有することができる。

本発明の電子写真感光体は、電子写真複写機に利用するのみならず、レーザープリンター、CRTプリンター、電子写真式製版システムなどの電子写真応用分野にも広く用いることができる。

以下、本発明を実施例に従って説明する。

実施例 1

下記構造式



で示されるジスアゾ顔料 5g をブチラール樹脂（ブチラール化度 63 モル %）2g をシクロヘキサノン 100ml に溶解した液とともにサンドミルで 24 時

間感光体を PPC 複写機（NP-3525：キヤノン製）の感光ドラム用シリンダーに貼り付けて、同機で 5000 枚複写を行ない、初期と 5000 枚複写後の明部電位（ V_L ）及び暗部電位（ V_D ）の変動を測定した。なお、初期の V_D と V_L は各々 -700V、-200V となる様に設定した。その結果を以下に示す。

第 1 表

	V_D (V)	V_L (V)	$E_{1/2}$ (lux·sec)	初期電位 (V)	5000枚耐久後 電位 (V)
実施例 1	-700	-675	1.3	V_D -700	-680
				V_L -200	-207

実施例 2～10、比較例 1～3

この各実施例においては、前記実施例 1 で用いた電荷輸送物質として例示化合物 No (3) の代りに例示化合物 No (1)、(5)、(10)、(13)、(17)、(20)、(22)、(28)、(30) を用い、かつ電荷発生物質として下記構造式

間分散し塗工液を調製した。

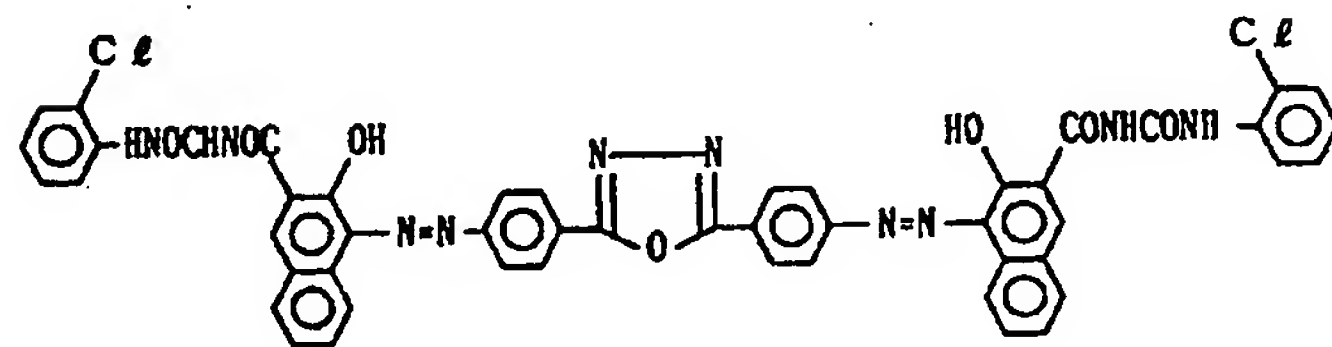
この塗工液をアルミシート上に乾燥膜厚が 0.2 μ m となる様にマイヤーバーで塗布し電荷発生層を作製した。

次に電荷輸送物質として前記例示化合物 No (3) 10g とポリカーボネート樹脂（重量平均分子量 20000）10g をモノクロルベンゼン 70g に溶解し、この液を先の電荷発生層の上にマイヤーバーで塗布し乾燥膜厚が 20 μ m の電荷輸送層を設け積層の電子写真感光体を作製した。

この様にして作製した電子写真感光体を川口電機（株）製静電複写紙試験装置 Model-SP-428 を用いてスタチック方式で -5KV でコロナ帯電し、暗所で 1 秒間保持した後、照度 20 lux で露光し帯電特性を調べた。

帯電特性としては、表面電位（ V_0 ）と 1 秒間暗減させた時の電位（ V_1 ）を $1/2$ に減衰するに必要な露光量（ $E_{1/2}$ ）を測定した。

さらに、繰り返し使用した時の明部電位と暗部電位の変動を測定するために、本実施例で作製し



の顔料を用いたほかは、実施例 1 と同様の方法によって電子写真感光体を作製した。

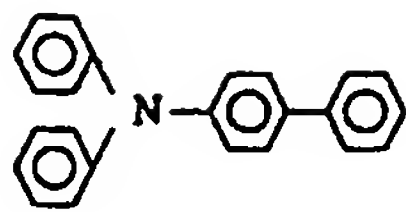
各感光体の電子写真特性を実施例 1 と同様の方法によって測定した。

また比較のために、下記構造式の化合物を電荷輸送物質として用いたほかは実施例 1 と同様の方法によって電子写真感光体を作製し、電子写真特性を測定した。それぞれの結果を以下に示す。

(以下余白)

比較化合物

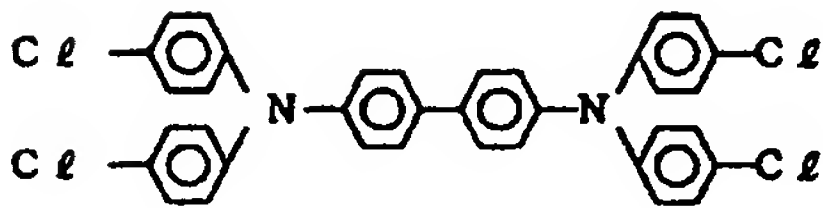
1.



$E_{ox}=0.91\text{ [V]}$

(特開昭57-195254号公報記載)

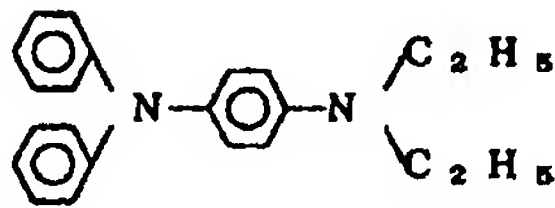
2.



$E_{ox}=0.98\text{ [V]}$

(特開昭55-79450号公報記載)

3.



$E_{ox}=0.40\text{ [V]}$

(特開昭57-195254号公報記載)

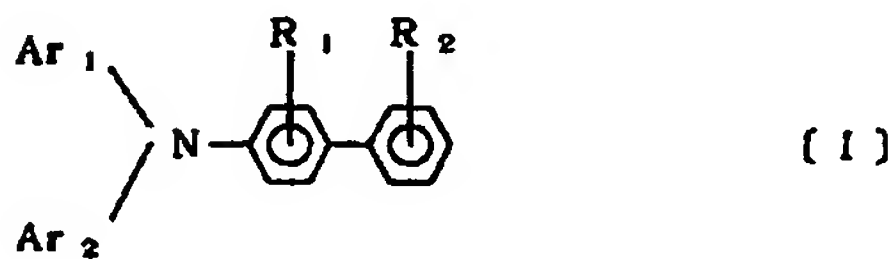
第 2 表

実施例	例示化合物No $E_{ox} = \text{[V]}$	V_o (V)	V_i (V)	$E\frac{1}{2}$ (lux·sec)	初期電位		5000枚耐久後電位	
					V_o (V)	V_L (V)	V_o (V)	V_L (V)
2	(1) $E_{ox}=0.87$	-702	-690	1.2	-700	-200	-690	-225
3	(5) $E_{ox}=0.81$	-685	-680	1.3	-700	-200	-675	-205
4	(10) $E_{ox}=0.86$	-693	-690	0.8	-700	-200	-690	-205
5	(13) $E_{ox}=0.69$	-700	-695	0.9	-700	-200	-685	-215
6	(15) $E_{ox}=0.84$	-703	-695	0.8	-700	-200	-690	-207
7	(20) $E_{ox}=0.98$	-695	-673	2.1	-700	-200	-680	-205
8	(22) $E_{ox}=0.83$	-697	-692	1.2	-700	-200	-670	-215
9	(28) $E_{ox}=0.99$	-680	-650	2.3	-700	-200	-660	-215
10	(30) $E_{ox}=0.41$	-695	-630	2.9	-700	-200	-540	-235

第 3 表

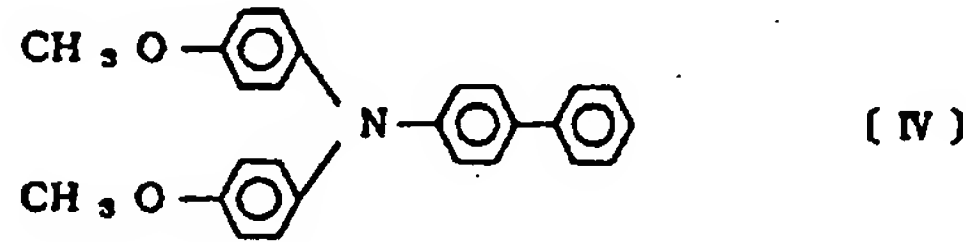
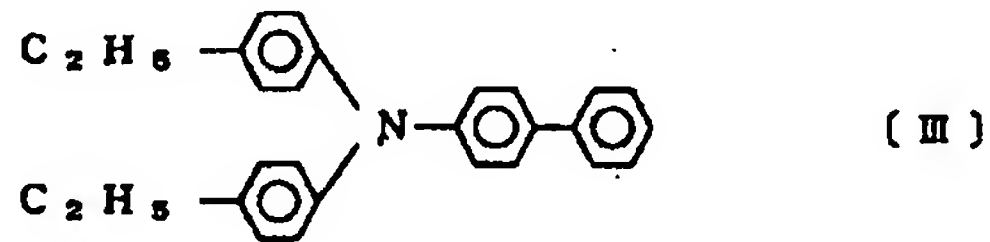
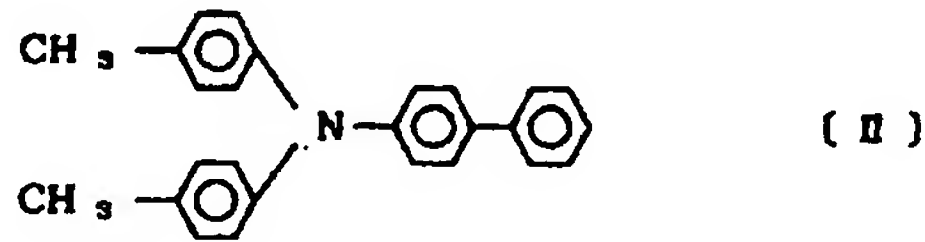
比較例	比較化合物No.	V _o (V)	V _i (V)	E _{1/2} (lux・sec)	初期電位		5000 枚耐久後電位	
					V _D (V)	V _L (V)	V _D (V)	V _L (V)
1	1	-715	-690	3.4	-700	-200	-650	-300
2	2	-650	-600	6.2	-700	-200	-620	-325
3	3	-690	-632	5.4	-700	-200	-570	-375

実施例及び比較例の結果から明らかなように、下記一般式 (I)



において Ar₁ および / または Ar₂ に電子供与性の置換基を導入することによりかなりの高感度及び耐久時の電位安定性を実現することができる。特に、実施例 2、3、4 等と比較例 1 とを比較すると、化合物の構造は似かよっているが、電子供与性基を導入したことにより、酸化電位は 0.9 [V] 以下に下げることができ、この酸化電位 0.9 [V] 以下の化合物は明らかに高感度であり、しかも耐久時の電位安定性が非常に良好である。また、一般式 (I) の Ar₁ および / または Ar₂ にかなり電子供与性の強い基を導入すると、酸化電位 0.60 [V] ~ 0.88 [V] の範囲にある化合物に比べて若干感度が低くなる傾向にある。

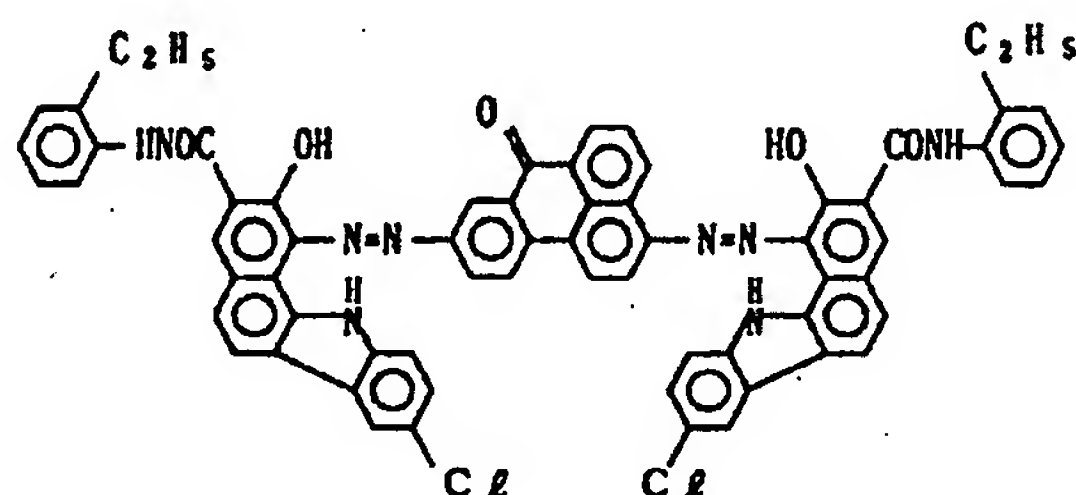
特に前記実施例のうちでも、下記構造式 (II)、(III) および (IV) で示されるアリールアミン化合物は、高感度であり、耐久時の電位安定性に優れている。



実施例 11

アルミ基板上にメトキシメチル化ナイロン樹脂（数平均分子量32000）5gとアルコール可溶性共重合ナイロン樹脂（数平均分子量29000）10gをメタノール95gに溶解した液をマイヤーバーで塗布し、乾燥後の膜厚が1 μ mの下引き層を設けた。

次に下記構造式



で示される電荷発生物質10g、ブチラール樹脂（ブチラール化度63モル%）5gとジオキササン200gを、ボールミル分散機で48時間分散を行った。この分散液を先に製造した下引層の上にブレードコーティング法により塗布し、乾燥後の膜厚が0.15 μ mの電荷発生層を作製した。

式の電子写真方式プリンターであるレーザービームプリンター（LBP-CX：キヤノン製）に上記感光体をセットし、実際の画像形成テストを用いた。条件は以下の通りである。一次帯電後の表面電位；-700V、像露光後の表面電位；-150V（露光量2.0 μ J/cm²）、転写電位；+700V、現像剤極性；負極性、プロセススピード；50mm/sec、現像条件（現像バイアス）；-450V、像露光スキヤン方式；イメージスキヤン、一次帯電前露光；50lux \cdot secの赤色全面露光、画像形成はレーザービームを文字信号及び画像信号に従ってラインスキヤンして行ったが、文字、画像共に良好なプリントが得られた。更に、連続3000枚の画出しを行ったところ初期から3000枚まで安定した良好なプリントが得られた。

実施例 12

チタニルオキシフタロシアン10gをジオキササン485gにフェノキシ樹脂5gを溶かした液に加えてボールミルで2時間分散した。この分散液をアルミシート上にマイヤーバーで塗布し、80℃で2時

次に前記例示化合物No.(10)10g、ポリメチルメタクリレート樹脂（重量平均分子量50,000）10gをモノクロルベンゼン70gに溶解し、先に形成した電荷発生層の上にブレードコーティング法により塗布し、乾燥後の膜厚が19 μ mの電荷輸送層を作製した。

こうして作製した感光体に-5KVのコロナ放電を行なった。この時の表面電位を測定した（初期電位V₀）。さらに、この感光体を1秒間暗所で放置した後の表面電位を測定した。感度は、暗減衰した後の電位V₁を1/2に減衰するに必要な露光量（E_{1/2}、 μ J/cm²）を測定することによって評価した。この際、光源としてガリウム/アルミニウム/ヒ素の三元系半導体レーザー（出力：5mW；発振波長780nm）を用いた。これらの結果は、次のとおりであった。

$$V_0 : -700V$$

$$V_1 : -695V$$

$$E_{1/2} : 0.53 \mu J/cm^2$$

次に同上の半導体レーザーを備えた反転現像方

間乾燥させ、0.5 μ mの電荷発生層を作製した。次に前記例示化合物No.(15)10g、ビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂（重量平均分子量50000）10gをモノクロルベンゼン70gに溶解した液を、先に形成した電荷発生層の上にマイヤーバーで塗布し、110℃で1時間乾燥させ、19 μ mの電荷輸送層を作製した。このようにして作製した感光体を実施例11と同様な方法で測定した。この結果を次に示す。

$$V_0 : -695V$$

$$V_1 : -687V$$

$$E_{1/2} : 0.69 \mu J/cm^2$$

実施例 13

4-(4-ジメチルアミノフェニル)-2,6-ジフェニルチアピリリウムパークロレート3gと電荷輸送物質として例示化合物No.(10)を5g、ポリエステル樹脂（重量平均分子量49000）のトルエン（50重量部）-ジオキササン（50重量部）溶液100gに混合し、ボールミルで6時間分散した。この分散液をアルミシート上にマイヤーバーで塗布

し、100℃で2時間乾燥させ、15 μm の感光層を作製した。この様に作製した感光体を実施例1と同様の方法で測定した。この結果を次に示す。

V_0 : -695 V

V_1 : -680 V

$E_{1/2}$: 1.9 lux \cdot sec

(初期)

V_D : -700 V

V_L : -200 V

(5000枚耐久後)

V_D : -680 V

V_L : -225 V

実施例14

アルミ板上にカゼインのアンモニア水溶液(カゼイン11.2g, 28%アンモニア水1g, 水222ml)をマイヤーバーで塗布し、乾燥膜厚が1 μm の下引層を形成した。その上に実施例9の電荷輸送層及び電荷発生層を順次積層し、層構成を異にする以外は実施例1と同様にして感光体を作製し、実施例1と同様に帯電特性を測定した。ただし、帯電極性

間分散した。この分散液を先に形成した下引層上に乾燥後の膜厚が20 μm となるようにマイヤーバーで塗布し乾燥した。このように作製した感光体の電子写真特性を実施例1と同様の方法で測定した。この結果を次に示す。

V_0 : -690 V

V_1 : -675 V

$E_{1/2}$: 3.1 lux \cdot sec

(発明の効果)

以上説明したように、本発明によるトリアリールアミン化合物を含有する電子写真感光体は高感度であり、また繰返し帯電・露光による連続画像形成に際して明部電位と暗部電位の変動が小さい耐久性に優れた電子写真感光体を提供できるものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図は、^{それぞれ}KBr錠剤法により測定した化合物例No.10^{およびNo.13}の赤外吸収スペクトル図を示す。

を⊕とした。この結果を以下に示す。

V_0 : ⊕695 V

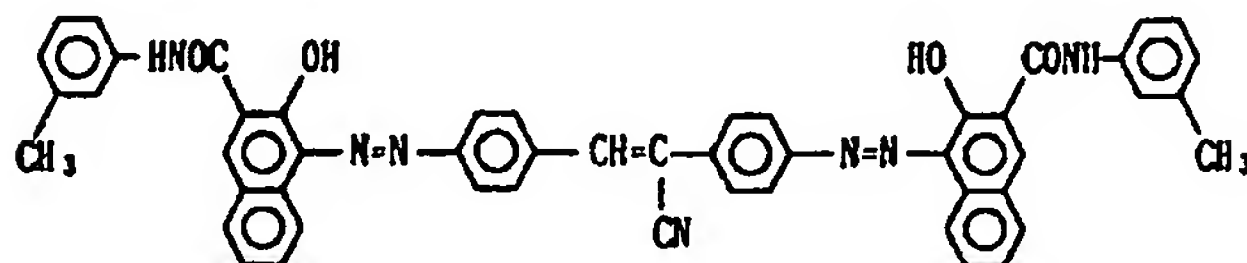
V_1 : ⊕205 V

$E_{1/2}$: 2.0 lux \cdot sec

実施例15

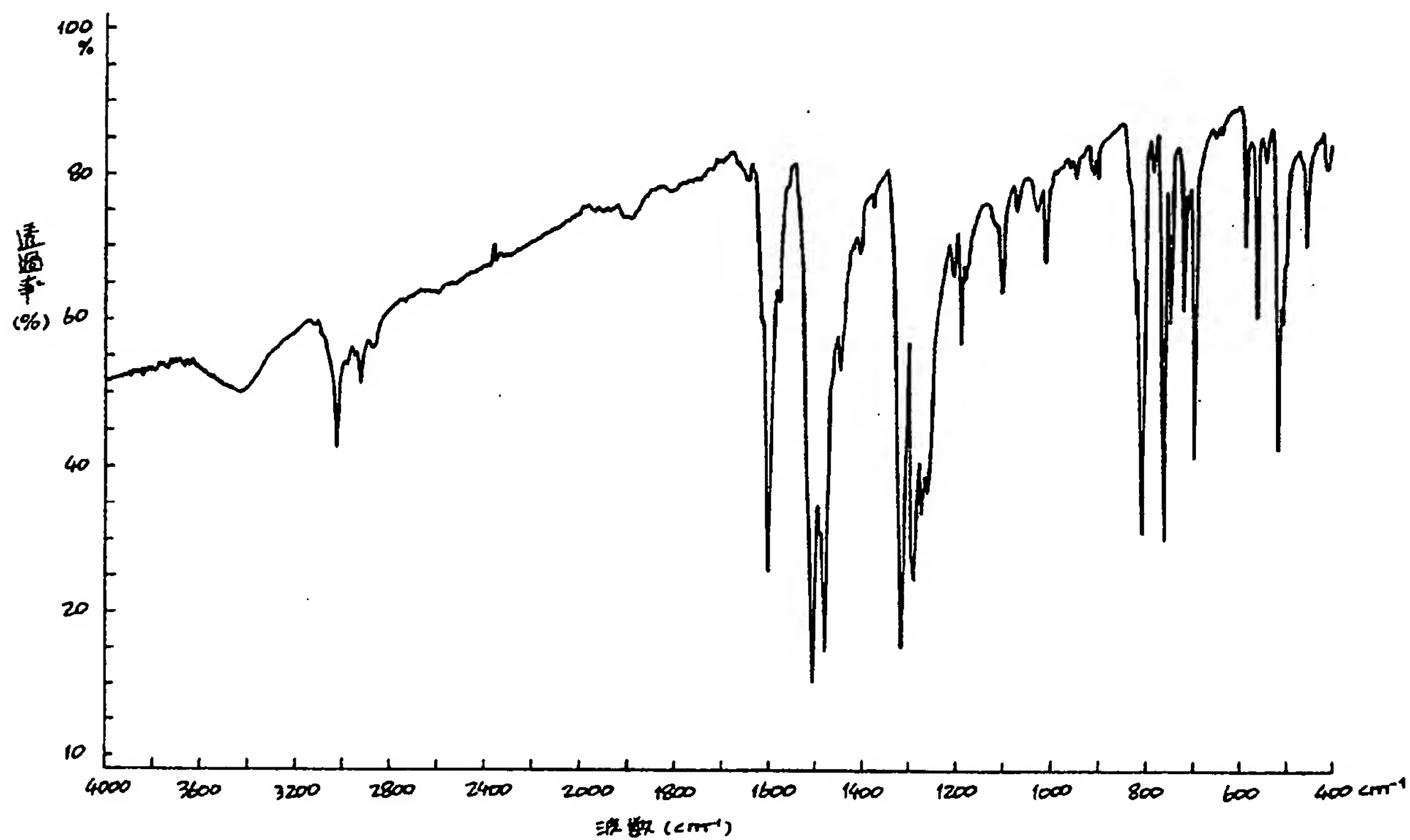
アルミ板上に可溶性ナイロン(6-66-610-12四元ナイロン共重合体)の5%メタノール溶液を塗布し、乾燥膜厚が0.5 μm の下引層を作製した。

次に下記構造式

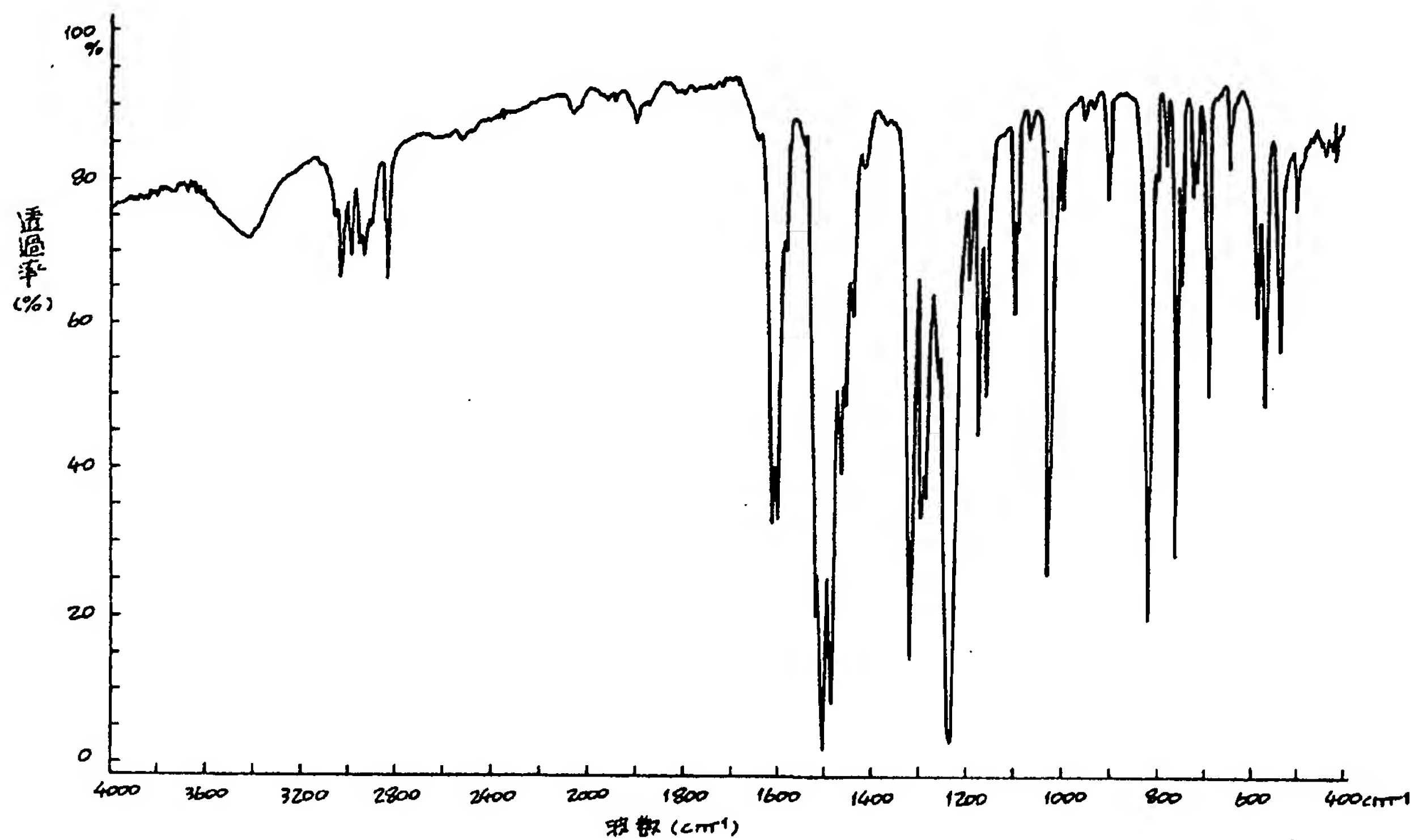


で示される顔料5gをテトラヒドロフラン95ml中サンドミルで20時間分散した。次いで電荷輸送物質として例示化合物No.(28)5gとビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂(重量平均分子量50,000)10gをモノクロルベンゼン30mlに溶した液を先に作成した分散液に加え、サンドミルでさらに2時

第1図



第2図



手 続 補 正 書 (自 発)

平成 2 年 3 月 29 日



特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

1. 事件の表示

昭和 63 年 特 許 願 第 330997 号

2. 発明の名称

電子写真感光体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都大田区下丸子3-30-2

名 称 (1 0 0) キヤノン株式会社

代表者 山 路 敬 三

4. 代 理 人

居 所 〒146 東京都大田区下丸子3-30-2

キヤノン株式会社内 (電話 758-2111)

氏 名 (6987) 弁 理 士 丸 島 儀 一



2. 3. 30

5. 補正の対象

明 細 書

6. 補正の内容

本願明細書中、第 18 頁、第 2 行～5 行の、
「飽和カロメル電極を…得られた」なる記載を、
「参照電極が飽和カロメル電極、カウンター電極
および作用電極が Pt、電解液が 0.1 N (n -
B u) 、 N + C l O 4 アセトニトリル溶液であ
る酸化電位測定装置を用い、ポテンシャルスイー
パーによって電位をスイープすることによって得
られた」に補正する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.